

METHOD FOR PRODUCING (CO)POLYMERS OF OLEFINICALLY UNSATURATED MONOMERS

| | | |
|---------------------|--|---|
| Patent number: | WO03037501 | Also published as: |
| Publication date: | 2003-05-08 |  EP1439905 (A1) |
| Inventor: | BAUMGART HUBERT (DE); JUNG WERNER-ALFONS (DE); RINK HEINZ-PETER (DE); HAGEMEISTER EDELTRAUD (DE); ROECKRATH ULRIKE (DE) |  DE10154045 (A1) |
| Applicant: | BASF COATINGS AG (DE); BAUMGART HUBERT (DE); JUNG WERNER-ALFONS (DE); RINK HEINZ-PETER (DE); HAGEMEISTER EDELTRAUD (DE); ROECKRATH ULRIKE (DE) | Cited documents: |
| Classification: | | |
| - international: | B01J19/00; B01J19/00; (IPC1-7): B01J19/00; C08F2/01 |  WO0068300 |
| - european: | B01J19/00R |  DE19925184 |
| Application number: | WO2002EP11754 20021021 |  DE19816886 |
| Priority number(s): | DE20011054045 20011102 |  WO9717133 |
| | |  DE19850243 |

[Report a data error here](#)

Abstract of WO03037501

The invention relates to a method for producing (co)polymers by (co)polymerization of olefinically unsaturated monomers in a reaction vessel. According to said method, (A) at least one fluid, which contains at least one olefinically unsaturated monomer and (B) at least one fluid, which contains at least one compound triggering the (co)polymerization, are mixed in a micromixer before the intake thereof into said reaction vessel. Said fluids (A) and (B) are dosed from an opposite direction into an integrated system, comprising microchannels, for the fluids (A) and (B), which are juxtaposed in a plane and engage with each other by periodic deformations of the walls thereof in the longitudinal direction. Said fluids flow through the microchannels in the opposite direction in a spatially separated manner and exit perpendicularly to the longitudinal direction of said microchannels, such that a current is produced above the outlet points, which comprises lamellae of the fluid (A) and (B), alternately juxtaposed and engaging with each other, and in which the fluids (A) and (B) mix by diffusion. Said invention also relates to the use of the so produced (co)polymers.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. Mai 2003 (08.05.2003)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
PCT WO 03/037501 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B01J 19/00, Greven (DE). RÖCKRATH, Ulrike [DE/DE]; Vikarsbusch 8, 48308 Senden (DE). C08F 2/01

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/11754

(74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Str. 10, 40878 Ratingen (DE).

(22) Internationales Anmeldeatum: 21. Oktober 2002 (21.10.2002)

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING (CO)POLYMERS OF OLEFINICALLY UNSATURATED MONOMERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON (CO)POLYMERISATEN VON OLEFINISCH UNGESÄTTIGTEN MONOMEREN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing (co)polymers by (co)polymerization of olefinically unsaturated monomers in a reaction vessel. According to said method, (A) at least one fluid, which contains at least one olefinically unsaturated monomer and (B) at least one fluid, which contains at least one compound triggering the (co)polymerization, are mixed in a micromixer before the intake thereof into said reaction vessel. Said fluids (A) and (B) are dosed from an opposite direction into an integrated system, comprising microchannels, for the fluids (A) and (B), which are juxtaposed in a plane and engage with each other by periodic deformations of the walls thereof in the longitudinal direction. Said fluids flow through the microchannels in the opposite direction in a spatially separated manner and exit perpendicularly to the longitudinal direction of said microchannels, such that a current is produced above the outlet points, which comprises lamellae of the fluid (A) and (B), alternately juxtaposed and engaging with each other, and in which the fluids (A) and (B) mix by diffusion. Said invention also relates to the use of the so produced (co)polymers.

A1

WO 03/037501

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von (Co)Polymerisaten durch die (Co)Polymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren in einem Reaktionsgefäß, bei dem man (A) mindestens ein Fluid, das mindestens ein olefinisch ungesättigtes Monomer enthält, und (B) mindestens ein Fluid, das mindestens eine die (Co)Polymerisation auslösende Verbindung enthält, vor ihrem Eintritt in das Reaktionsgefäß in einem Mikromischer miteinander vermischt, wobei man die Fluide (A) und (B) aus entgegengesetzter Richtung in ein integriertes System aus in einer Ebene nebeneinander liegenden, durch periodische Verformungen ihrer Wände in Längsrichtung ineinander greifenden Mikrokanälen für die Fluide (A) und (B) eindosiert, das sie räumlich getrennt voneinander in entgegengesetzter Richtung durchströmen und senkrecht zur Längsrichtung der Mikrokanäle verlassen, wodurch über den Austrittsstellen eine Strömung resultiert, die aus abwechselnd nebeneinander liegenden und ineinander greifenden Lamellen der Fluide (A) und (B) besteht und worin sich die Fluide (A) und (B) durch Diffusion miteinander vermischen; sowie die Verwendung der hiermit hergestellten (Co)Polymerisate.



- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

5 **Verfahren zur Herstellung von (Co)Polymerisaten von olefinisch
ungesättigten Monomeren**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von (Co)Polymerisaten von olefinisch ungesättigten Monomeren. Außerdem 10 betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der nach dem neuen Verfahren hergestellten (Co)Polymerisate als polymere Additive, Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen oder für die Herstellung von Beschichtungsstoffen, Klebstoffen, Dichtungsmassen, Folien und Formteilen.

15 Verfahren zur Herstellung von (Co)Polymerisaten von olefinisch ungesättigten Monomeren, bei denen ein Taylorreaktor als Reaktionsgefäß verwendet wird, dem die olefinisch ungesättigten Monomeren und die die (Co)Polymerisation auslösenden Verbindungen 20 über ein Mischaggregat zugeführt werden, sind aus der deutschen Patentanmeldung DE 199 60 389 A 1 bekannt. Als Mischaggregate können übliche und bekannte Vorrichtungen verwendet werden, die starke Scherfelder (vgl. die deutsche Patentanmeldung, Spalte 4, Zeile 55, bis Spalte 5, Zeile 13) oder vergleichsweise schwache Scherfelder (vgl. die 25 deutsche Patentanmeldung, Spalte 5, Zeilen 14 bis 21) erzeugen. Die mit Hilfe des bekannten Verfahrens hergestellten (Co)Polymerisate von olefinisch ungesättigten Monomeren müssen aber hinsichtlich ihrer Uneinheitlichkeit des Molekulargewichts weiter verbessert werden.

30 Aus der internationalen Patentanmeldung WO 97/17133 ist ein Verfahren zur kontinuierlichen Dispergierung von mindestens einem die disperse Phase bildenden Fluid A und mindestens einem die kontinuierliche Phase bildenden Fluid B bekannt. Die Fluide werden bei dem Verfahren einem Dispergierapparat zugeführt, worin sie in einem Dispergierraum 35 aufeinander treffen. Zu diesem Zweck werden die Fluidströme A und B in

5 einem Mikrostruktur-Dispergierapparat durch eine den Fluiden A und B jeweils zugeordnete Schar von Mikrokanälen in räumlich getrennte, strömende Fluidfäden zerteilt, die mit für das jeweilige Fluid gleichen Strömungsgeschwindigkeiten in den Dispergierraum austreten. Am Austritt ist jeweils ein Fluidstrahl der dispersen Phase einem Fluidstrahl der kontinuierlichen Phase unmittelbar benachbart, sodass jeweils ein in Partikel zerfallender Fluidstrahl der dispersen Phase von den benachbarten Fluidstrahlen der kontinuierlichen Phase eingehüllt wird. Der bekannte Mikromischer ist im wesentlichen auf die Herstellung von Dispersionen beschränkt. Ob - und wenn ja, inwieweit - er auch als

10 Mischaggregat für die Herstellung von Mischungen geeignet ist, die aus olefinisch ungesättigten Monomeren und die (Co)Polymerisation auslösenden Verbindungen bestehen und die der (Co)Polymerisation in Masse oder in Lösung unterworfen werden sollen, ist nicht bekannt.

15

20 Aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 749 987 A 1 ist ein Verfahren für die kontinuierliche anionische (Co)Polymerisation in Lösung bekannt. Dabei werden der Strom A, der die olefinisch ungesättigten Monomer enthält, und der Strom B, der die Initiatoren der anionischen Polymerisation enthält, jeweils in zwei Ströme geteilt, wonach die vier

25 Ströme tangential einem Cyclon-Mikromischer zugeführt werden. Dabei wechseln die Einlassöffnungen einander in der Reihenfolge A/B/A/B ab. Das Verfahren ist auf die anionische (Co)Polymerisation zugeschnitten. Ob - und wenn ja, inwieweit - das bekannte Verfahren auf die kationische oder radikalische (Co)Polymerisation übertragen werden kann, ist nicht

30 bekannt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein neues Verfahren zur Herstellung von (Co)Polymerisaten von olefinisch ungesättigten Monomeren zu finden, bei dem man

5 (A) mindestens ein Fluid, das mindestens ein olefinisch ungesättigtes Monomer enthält, und

(B) mindestens ein Fluid, das mindestens eine die (Co)Polymerisation auslösende Verbindung enthält,

10

vor ihrem Eintritt in das Reaktionsgefäß in einem Mikromischer miteinander vermischt. Dabei soll das neue Verfahren für die kationische, anionische und radikalische (Co)Polymerisation hervorragend geeignet sein und auch bei der radikalischen (Co)Polymerisation (Co)Polymerisate mit einer besonders engen Molekulargewichtsverteilung liefern. Die mit Hilfe des neuen Verfahrens hergestellten (Co)Polymerisate sollen sich vor allem als polymere Additive, Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen sowie für die Herstellung von Beschichtungsstoffen, Klebstoffen, Dichtungsmassen, Folien und Formteilen eignen.

15

Insbesondere sollen sich die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens durch radikalische Copolymerisation hergestellten (Meth)Acrylatcopolymerisate hervorragend als feststofffreie Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen oder für deren Herstellung eignen.

20

Demgemäß wurde das neue Verfahren zur Herstellung von (Co)Polymerisaten durch die (Co)Polymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren in einem Reaktionsgefäß gefunden, bei dem man

25

(A) mindestens ein Fluid, das mindestens ein olefinisch ungesättigtes Monomer enthält, und

(B) mindestens ein Fluid, das mindestens eine die (Co)Polymerisation auslösende Verbindung enthält,

30

5

vor ihrem Eintritt in das Reaktionsgefäß in einem Mikromischer miteinander vermischt, wobei man die Fluide (A) und (B) aus entgegengesetzter Richtung in ein integriertes System aus in einer Ebene nebeneinander liegenden, durch periodische Verformungen ihrer Wände 10 in Längsrichtung ineinander greifenden Mikrokanälen für die Fluide (A) und (B) eindosiert, das sie räumlich getrennt voneinander in entgegengesetzter Richtung durchströmen und senkrecht zur Längsrichtung der Mikrokanäle verlassen, wodurch über den Austrittsstellen eine Strömung resultiert, die aus abwechselnd 15 nebeneinander liegenden und ineinander greifenden Lamellen der Fluide (A) und (B) besteht und worin sich die Fluide (A) und (B) durch Diffusion miteinander vermischen.

20 Im folgenden wird das neue Verfahren zur Herstellung von (Co)Polymerisaten durch die (Co)Polymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren in einem Reaktionsgefäß der Kürze halber als »erfindungsgemäßes Verfahren« bezeichnet.

25 Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, dass die Aufgabe, wie der vorliegenden Erfindung zugrundelag, mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens gelöst werden konnte. Insbesondere war es überraschend, dass das erfindungsgemäße Verfahren für die kationische, anionische und radikalische (Co)Polymerisation hervorragend geeignet war und auch bei 30 der radikalischen (Co)Polymerisation (Co)Polymerisate mit einer besonders engen Molekulargewichtsverteilung lieferte. Die mit Hilfe des neuen Verfahrens hergestellten (Co)Polymerisate eigneten sich vor allem als polymere Additive, Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen sowie für die Herstellung von Beschichtungsstoffen, 35 Klebstoffen, Dichtungsmassen, Folien und Formteilen. Insbesondere

5 eigneten sich die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens durch radikalische Copolymerisation hergestellten (Meth)Acrylatcopolymere isate hervorragend als feststofffreie Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen oder für deren Herstellung.

10 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird mindestens ein, insbesondere ein, Fluid (A), das mindestens ein olefinisch ungesättigtes Monomer enthält, und mindestens ein, insbesondere ein, Fluid (B), das mindestens eine die (Co)Polymerisation auslösende Verbindung enthält, aus entgegengesetzter Richtung in einem Mikromischer eindosiert. Die 15 Dosierung kann mit Hilfe üblicher und bekannter Vorrichtungen, wie Dosierpumpen, erfolgen. Der Durchfluss kann mit Hilfe üblicher und bekannter Durchflussmesser überwacht und geregelt werden.

20 Die Fluide (A) und (B) werden dabei in ein integriertes System aus in einer Ebene nebeneinander liegenden, durch periodische Verformungen ihrer Wände in Längsrichtung ineinander greifenden Mikrokanälen eindosiert. Die Fluide (A) und (B) durchströmen die Mikrokanäle getrennt voneinander in entgegengesetzter Richtung. Sie verlassen die Mikrokanäle senkrecht zu deren Längsrichtung. Dadurch entsteht über 25 den Austrittsstellen eine Strömung, die aus abwechselnd nebeneinander liegenden und ineinander greifenden Lamellen der Fluide (A) und (B) besteht. In dieser Strömung können sich dann die Fluide (A) und (B) sehr rasch durch Diffusion miteinander vermischen.

30 Vorzugsweise liegt die Verweilzeit der Fluide (A) und (B) in dem integrierten System aus Mikrokanälen bei 0,01 bis 10 ms. Vorzugsweise beträgt die Dauer der Durchmischung 5 bis 100 ms, insbesondere 10 bis 80 ms. Die Durchmischung kann bei 1 bis 100, insbesondere 1 bis 30 bar, durchgeführt werden.

5 Vorzugsweise enthält das integrierte System jeweils 5 bis 100, bevorzugt 10 bis 50 und insbesondere 10 bis 20 Mikrokanäle für die Fluide (A) und (B), wobei die Anzahl der Mikrokanäle für die Fluide (A) = der Anzahl der Mikrokanäle für die Fluide (B).

10 Vorzugsweise haben die Mikrokanäle, in Längsrichtung gesehen, ein schlitzförmiges Profil aus zwei Wänden und einem Boden. Vorzugsweise sind die Wände, in Längsrichtung gesehen, wellenförmig und/oder zickzackförmig verformt. Dadurch resultieren Mikrokanäle, die im wesentlichen mäanderförmig sind.

15 Die Mikrokanäle sind vorzugsweise 750 µm bis 3 mm, insbesondere 1 bis 2 mm, lang. Ihre Breite liegt vorzugsweise bei 10 bis 100, insbesondere bei 20 bis 50 µm. Die Wandstärke der Mikrokanäle kann variieren, vorzugsweise entspricht die Wandstärke in etwa der Breite der

20 Mikrokanäle.

Die Mikrokanäle sind auf einem ebenen Substrat angeordnet und haftfest mit ihm verbunden. Die Mikrokanäle und das ebene Substrat können aus unterschiedlichen Materialien bestehen; vorzugsweise bestehen sie aus demselben Material. Bevorzugt bestehen sie aus Glas, Keramik oder Metall, bevorzugt aus Metall. Besonders bevorzugt wird das Metall aus der Gruppe, bestehend aus Edelstahl, Nickel, Kupfer und Silber, ausgewählt.

30 Außer dem vorstehend beschriebenen integrierten System enthält der erfindungsgemäß zu verwendende Mikromischer übliche und bekannte Zuleitungen und Einlassungsvorrichtungen für die Fluide (A) und (B). Des weiteren umfasst er einen Ablauf mit einem geeigneten Anschluss an das Reaktionsgefäß. Das integrierte System ist in dem Mikromischer gelagert, so dass es nicht mechanisch deformiert werden kann. Die Wandstärke des Mikromischers, die Dichtungen und die Verbindungsstücke sind

35

5 druckdicht ausgelegt. Außerdem kann der Mikromischer Vorrichtungen zum Heizen und/oder Kühlen der Fluide und übliche und bekannte mechanische, hydraulische, optische und elektronische Vorrichtungen zur Messung und Regelung des Drucks, der Temperatur, der Viskosität, der Durchflussmengen usw. umfassen.

10

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Mikromischer sind an sich bekannte Vorrichtungen und werden beispielsweise von der Firma IMM unter der Bezeichnung LIGA Micromixing System (Micromixer) vertrieben. Ihr Aufbau und ihre Funktionsweise wird beispielsweise in »Operating 15 Manual LIGA Micromixing System (Micromixer)«, August 1998, beschrieben.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die (Co)Polymerisation kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt 20 werden. Dabei können die olefinisch ungesättigten Monomeren kationisch, ionisch oder radikalisch, insbesondere radikalisch, (co)polymerisiert werden. Vorzugsweise wird die (Co)Polymerisation in Masse oder in Lösung durchgeführt.

25 Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren für die Copolymerisation angewandt. Erfindungsgemäß umfasst die Copolymerisation die statistische und alternierende Copolymerisation und die Blockmischpolymerisation und Ppropfmischpolymerisation. Es ist ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, dass die 30 Blockmischpolymerisation und Ppropfmischpolymerisation besonders gezielt und sehr gut reproduzierbar durchgeführt werden können

Der bei der (Co)Polymerisation angewandte Druck und die angewandten Temperaturen können breit variieren und richten sich im wesentlichen 35 nach dem Dampfdruck und der Reaktivität der olefinisch ungesättigten

5 Monomeren, dem Dampfdruck der gegebenenfalls verwendeten Lösemittel, den Zersetzungstemperaturen von Monomeren und Lösemitteln und der Depolymerisationstemperaturen der resultierenden (Co)Polymerisate. Vorzugsweise wird ein Druck von 1 bis 100 bar und eine Temperatur von -20 bis 250 °C angewandt.

10

Die olefinisch ungesättigten Monomere, die in dem Fluid (A) enthalten sind oder aus dem das Fluid (A) besteht, können den unterschiedlichsten Monomerklassen entstammen. Beispiele geeigneter Monomere werden im Detail in der deutschen Patentanmeldung DE 199 30 067 A 1, Seite 4, 15 Zeile 28, bis Seite 6, Zeile 27, oder in der deutschen Patentanmeldung DE 199 60 389 A 1, Spalte 12, Zeile 18, bis Spalte 13, Zeile 9, beschrieben. Vorzugsweise handelt es sich bei mindestens einem der olefinisch ungesättigten Monomeren um ein (Meth)Acrylat. Bevorzugt wird das Eigenschaftsprofil der (Co)Polymerisate, insbesondere der 20 Copolymerisate, hauptsächlich von den Monomeren aus der Klasse der (Meth)Acrylate bestimmt. Somit handelt es sich bei den besonders bevorzugten (Co)Polymerisaten, insbesondere Copolymerisaten, um (Meth)Acrylat(co)polymerisate, insbesondere (Meth)Acrylatcopolymerisate.

25

(Meth)Acrylatcopolymerisate werden in den deutschen Patentanmeldungen DE 199 30 067 A 1, DE 199 60 389 A 1, DE 198 39 453 A 1, Seite 4, Zeile 50, bis Seite 5, Zeile 54, DE 42 04 518 A 1, Seite 3, Zeile 65, bis Seite 4, Zeile 43, DE 43 10 414 A 1, Seite 2, Zeile 50, bis 30 Seite 4, Zeile 41, DE 199 24 171 A 1, Seite 5, Zeile 54, bis in Seite 7, Zeile 37, oder in DE 198 50 243 A 1 im Detail beschrieben.

Das Fluid (B) enthält mindestens eine die (Co)Polymerisation auslösende Verbindung. Die Auswahl dieser Verbindung richtet sich nach dem 35 Reaktionsmechanismus, nach dem die (Co)Polymerisation, insbesondere

5 Copolymerisation, ablaufen soll. Demgemäß handelt es sich bei der Verbindung um einen Initiator für die kationische Polymerisation, einen Initiator für die anionische Polymerisation, einen Initiator der für die radikalische Polymerisation, einen Photoinitiator, der die kationische, die anionische oder die radikalische, insbesondere die radikalische, 10 Polymerisation initiieren kann, oder um ein thermisch aktivierbares olefinisch ungesättigtes Monomer.

Beispiele für Initiatoren der kationischen Polymerisation sind Protonensäuren, wie Sulfonsäuren; Lewissäuren oder Friedel-Crafts- 15 Katalysatoren, wie Bortrifluorid, Aluminiumtrichlorid, Titanetrachlorid, Zinntetrachlorid, Antimonpentachlorid sowie deren Gemische und Addukte mit Lewisbasen, wie Ether; und Carboniumionensalze, wie Triphenylcarbonium-hexachlorantimonat, -hexafluorantimonat und Hexafluorophosphat.

20 Beispiele für Initiatoren der anionischen Polymerisation sind Kaliumamid, Butyllithium und Grignard-Reagenzien. Weitere Beispiele geeigneter Initiatoren der anionischen Polymerisation sind aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 749 987 A 1, Seite 4, Zeile 9, bis Seite 5, Zeile 39, 25 bekannt.

Beispiele für Initiatoren der radikalischen Polymerisation sind aus den deutschen Patentanmeldungen DE 199 30 067 A 1, Seite 6, Zeilen 27 bis 35, und DE 199 60 389 A 1, Spalte 13, Zeilen 10 bis 25, bekannt.

30 Beispiele geeigneter Photoinitiatoren werden in Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seiten 444 bis 446, beschrieben.

5 Ein Beispiel für ein thermisch aktivierbares olefinisch ungesättigtes Monomer ist Styrol.

Darüber hinaus können die Fluide (A) und (B) noch organische Lösemittel und Zusatzstoffe enthalten, wie sie üblicherweise Reaktionsgemischen bei
10 der (Co)Polymerisation zugesetzt werden. Beispiele geeigneter Zusatzstoffe sind Netzmittel, Entschäumer, Dispergatoren oder Molekulargewichtsregler.

Das dem erfindungsgemäß zu verwendenden Mischer nachgeschaltete
15 Reaktionsgefäß, in dem die (Co)Polymerisation, insbesondere die Copolymerisation, abläuft, ist vorzugsweise ein Rührkessel, ein Autoklav, eine Rührkesselkaskade, ein Extruder, ein Schlaufenreaktor, ein Rohrreaktor oder ein Taylorreaktor. Beispiele geeigneter Reaktionsgefäße werden in den Patentanmeldungen DE 197 09 465 A 1, DE 197 09 476 A
20 1, DE 28 48 906 A 1, DE 195 24 182 A 1, DE 198 28 742 A 1, DE 199 60 389 A 1, DE 196 28 143 A 1, DE 196 28 142 A 1, EP 0 554 783 A 1, WO 95/27742, WO 82/02387 oder WO 98/02466 beschrieben.

An dem Produktauslaß des Reaktionsgefäßes kann ein Druckhalteventil
25 angeordnet sein, das den Druck im Reaktionsgefäß aufbaut und regelt und durch das die (Co)Polymerivate, insbesondere die Copolymerivate, kontinuierlich oder diskontinuierlich ausgetragen werden können. Der Druck kann aber auch durch das Aufpressen von Inertgas oder durch die Gasphase eines organischen Lösemittels aufgebaut werden.

30 Dem Druckhalteventil oder dem Produktauslaß können Auffang- und Vorratsbehälter, Mischvorrichtungen, wie Vorrichtungen zur Schmelzeemulgierung, Kühlbänder zum Erzeugen von Granulat oder weitere Reaktoren nachgeschaltet sein.

5 Die Reaktionsgefäße können mit einem Heiz- oder Kühlmantel ausgerüstet sein, sodass sie im Gleich- oder im Gegenstrom geheizt oder gekühlt werden können. Des weiteren können sie übliche und bekannte mechanische, hydraulische, optische und elektronische Mess- und Regelvorrichtungen, wie Temperaturfühler, Druckmesser,

10 Durchflussmesser, optische oder elektronische Sensoren und Vorrichtungen zur Messung von Stoffkonzentrationen, Viskositäten und anderen physikalisch chemischen Größen enthalten, die ihre Messwerte an eine Datenverarbeitungsanlage weiterleiten, die den gesamten Ablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens steuert.

15 Vorzugsweise sind die Reaktionsgefäße druckdicht ausgelegt, sodass das Reaktionsmedium vorzugsweise unter einem Druck von 1 bis 100 bar stehen kann. Sie können aus den unterschiedlichsten Materialien bestehen, solange diese von den Edukten und den Reaktionsprodukten

20 nicht angegriffen werden und höherem Druck standhalten. Vorzugsweise werden Metalle, vorzugsweise Stahl, insbesondere Edelstahl, verwendet.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist für die kationische, anionische und radikalische (Co)Polymerisation hervorragend geeignet und liefert auch

25 bei der radikalischen (Co)Polymerisation (Co)Polymerivate mit einer besonders engen Molekulargewichtsverteilung. Außerdem werden auch bei der Verwendung höherer Mengen an hydroxylgruppenhaltigen olefinisch ungesättigten Monomeren gelteilchenfreie Copolymerivate erhalten.

30 Die mit Hilfe des neuen Verfahrens hergestellten (Co)Polymerivate eignen sich vor allem als polymere Additive, wie Rheologiehilfsmittel oder Verdicker, Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen sowie für die Herstellung von Beschichtungsstoffen, Klebstoffen,

35 Dichtungsmassen, Folien und Formteilen.

5

Besonders gut eignen sich die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens durch radikalische Copolymerisation hergestellten (Meth)Acrylatcopolymere als feststofffreie Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen oder für deren Herstellung.

10

Die besonderen Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens und der hiermit hergestellten (Meth)Acrylatcopolymere treten vor allem anhand der Beschichtungsstoffe zutage, die die betreffenden (Meth)Acrylatcopolymere als Bindemittel enthalten. Diese

15 Beschichtungsstoffe sind je nach ihrer Zusammensetzung physikalisch trocknend oder werden thermisch, mit aktinischer Strahlung, insbesondere UV-Strahlung, oder durch Elektronenstrahlung, oder thermisch und mit aktinischer Strahlung gehärtet.

20 Sie liegen als Pulverlacke, Pulverslurry-Lacke, in organischen Medien gelöste Lacke, wäßrige Lacke oder als im wesentlichen oder völlig lösemittel- und wasserfreie, flüssige Lacke (100%-Systeme) vor. Sie können Einkomponentensysteme oder Zwei- oder

25 Mehrkomponentensysteme sein. Außerdem können sie Farb- und/oder Effektpigmente und sonstige übliche und bekannte lacktypische Zusatzstoffe enthalten. Sie werden als Bautenanstrichmittel für den Innen- und Außenbereich, als Lacke für Möbel, Türen, Fenster, Glashohlkörper,

30 Coils, Container, weiße Ware und andere industrielle Anwendungen, als Automobillacke für die Erstausstattung (OEM) oder als Autoreparaturlacke verwendet. Bei ihrer Verwendung auf dem Automobilsektor kommen sie als Elektrotauchlacke, Füller, Unidecklacke, Basislacke und Klarlacke in Betracht, die mit Vorteil für die Herstellung von farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen nach den üblichen und bekannten Nass-in-nass-Verfahren verwendet werden können.

5 Beispiele und Vergleichsversuche

Beispiel 1 und Vergleichsversuch V 1

10 Die Herstellung eines Methacrylatcopolymersats nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (Beispiel 1) und nach einem bekannten Verfahren (Vergleichsversuch V 1)

15 Für das Beispiel 1 und den Vergleichsversuch V 1 wurde jeweils ein geeigneter Edelstahlreaktor, ausgerüstet mit Rührer, Rückflußkühler, einem Zulaufgefäß für die Monomeren und einem Zulaufgefäß für die Initiatorlösung, verwendet. Bei Beispiel 1 wurde zwischen die Zulaufgefäße und das Reaktionsgefäß ein Mikromischer LIGA Micromixing System (Micromixer) von IMM geschaltet.

20 In den Reaktionsgefäßen wurde jeweils 30,4 Gewichtsteile Solventnaphta ® eingewogen und auf 143 °C erhitzt.

25 Innerhalb von 4 Stunden und 45 Minuten wurde der Initiatorzulauf, jeweils bestehend aus 6,1 Gewichtsteilen tertiar-Butylperoxyethylhexanoat und 2,5 Gewichtsteilen Solventnaphta ® gleichmäßig zudosiert.

15 Minuten nach dem Start des Initiatorzulaufs wurde mit dem Monomerzulauf begonnen. Der Monomerzulauf bestand jeweils aus 8,54 Gewichtsteilen Styrol, 18,3 Gewichtsteilen Ethylhexylmethacrylat, 7,32 Gewichtsteilen n-Butylmethacrylat, 7,32 Gewichtsteilen Hydroxyethylmethacrylat, 18,3 Gewichtsteilen Butandiol-1,4-monoacrylat und 1,22 Gewichtsteilen Acrylsäure und wurde während vier Stunden gleichmäßig zudosiert.

5 Während der Zuläufe wurden die Reaktionstemperaturen bei 143 °C gehalten. Nach der Beendigung der Zuläufe wurden noch während zwei Stunden nachpolymerisiert.

Das in erfindungsgemäßer Verfahrensweise hergestellte
10 Methacrylatcopolymerisat des Beispiels 1 wies einen Festkörpergehalt von 65,1 Gew.% (eine Stunde/130 °C), eine Säurezahl von 17,5 mg KOH/g und eine Viskosität (60prozentig in Solventnaphtha ®) von 2,5 dPas auf. Das mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als internem Standard gemessene zahlenmittlere Molekulargewicht lag bei
15 2.317 Dalton, das massenmittlere Molekulargewicht lag bei 5.130 Dalton, entsprechend einer Uneinheitlichkeit des Molekulargewichts von 2,21.

Das in nicht erfindungsgemäßer Verfahrensweise hergestellte Methacrylatcopolymerisat des Vergleichsversuchs V 1 wies einen
20 Festkörpergehalt von 60,7 Gew.% (eine Stunde/130 °C), eine Säurezahl von 16 mg KOH/g und eine Viskosität (60prozentig in Solventnaphtha ®) von 11 dPas auf. Das mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als internem Standard gemessene zahlenmittlere Molekulargewicht lag bei 2.994 Dalton, das massenmittlere
25 Molekulargewicht lag bei 8.698 Dalton, entsprechend einer Uneinheitlichkeit des Molekulargewichts von 2,9.

Somit wies das in erfindungsgemäßer Verfahrensweise hergestellte Methacrylatcopolymerisat des Beispiels 1 eine engere
30 Molekulargewichtverteilung und eine niedrigere Viskosität auf als das Methacrylatcopolymerisat des Vergleichsversuchs V 1 und war daher sehr viel besser als dieses als Bindemittel für Beschichtungsstoffe eines hohen Festkörpergehalts geeignet.

35 **Beispiel 2 und Vergleichsversuch V 2**

5

Die Herstellung eines Methacrylatcopolymersats nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (Beispiel 2) und nach einem bekannten Verfahren (Vergleichsversuch V 2)

10 Für das Beispiel 2 und den Vergleichsversuch V 2 wurde jeweils ein geeigneter Edelstahlreaktor, ausgerüstet mit Rührer, Rückflußkühler, einem Zulaufgefäß für die Monomeren und einem Zulaufgefäß für die Initiatorlösung, verwendet. Bei Beispiel 2 wurde zwischen die Zulaufgefäße und das Reaktionsgefäß ein Mikromischer LIGA Micromixing
15 System (Micromixer) von IMM geschaltet.

Es wurde jeweils 31,1 Gewichtsteile Solventnaphta ® vorgelegt und unter einem Druck von 4 bar auf 150 °C erhitzt.

20 Innerhalb von vier Stunden und 45 Minuten wurde der Initiatorzulauf, jeweils bestehend aus 2,85 Gewichtsteilen Ditertiärbutylperoxid und 2,6 Gewichtsteilen Solventnaphta ®, gleichmäßig zudosiert.

25 15 Minuten nach dem Start des Initiatorzulaufs wurde mit dem Monomerzulauf begonnen. Der Monomerzulauf bestand jeweils aus 8,86 Gewichtsteilen Styrol, 19,04 Gewichtsteilen Ethylhexylmethacrylat 7,63 Gewichtsteilen n-Butylmethacrylat, 7,63 Gewichtsteilen Hydroxyethylmethacrylat, 19,04 Gewichtsteilen Butandiol-1,4-monoacrylat und 1,27 Gewichtsteilen Acrylsäure und wurde während vier Stunden
30 gleichmäßig zudosiert.

Während der Zuläufe wurden die Reaktionstemperaturen bei 150 °C gehalten. Nach der Beendigung der Zuläufe wurde noch während zwei Stunden nachpolymerisiert.

5 Das in erfindungsgemäßer Verfahrensweise hergestellte
Methacrylatcopolymerisat des Beispiels 2 wies einen Festkörpergehalt von
63,4 Gew.% (eine Stunde/130 °C), eine Säurezahl von 15,4 mg KOH/g
und eine Viskosität (original) von 7,6 dPas auf. Das mit Hilfe der
10 Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als internem Standard
gemessene zahlenmittlere Molekulargewicht lag bei 2.473 Dalton, das
massenmittlere Molekulargewicht lag bei 6.385 Dalton, entsprechend
einer Uneinheitlichkeit des Molekulargewichts von 2,58.

Das in nicht erfindungsgemäßer Verfahrensweise hergestellte
15 Methacrylatcopolymerisat des Vergleichsversuchs V 2 wies einen
Festkörpergehalt von 68,5 Gew.% (eine Stunde/130 °C), eine Säurezahl
von 15,1 mg KOH/g und eine Viskosität (original) von 67,2 dPas auf. Das
mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als internem
Standard gemessene zahlenmittlere Molekulargewicht lag bei 3.281
20 Dalton, das massenmittlere Molekulargewicht lag bei 13.897 Dalton,
entsprechend einer Uneinheitlichkeit des Molekulargewichts von 4,2.

Somit wies das in erfindungsgemäßer Verfahrensweise hergestellte
Methacrylatcopolymerisat des Beispiels 2 eine engere
25 Molekulargewichtverteilung und eine niedrigere Viskosität auf als das
Methacrylatcopolymerisat des Vergleichsversuchs V 2 und war daher sehr
viel besser als dieses als Bindemittel für Beschichtungsstoffe eines hohen
Festkörpergehalts geeignet.

5 **Verfahren zur Herstellung von (Co)Polymerisaten von olefinisch ungesättigten Monomeren**

Patentansprüche

10 1. Verfahren zur Herstellung von (Co)Polymerisaten durch die (Co)Polymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren in einem Reaktionsgefäß, bei dem man

15 (A) mindestens ein Fluid, das mindestens ein olefinisch ungesättigtes Monomer enthält, und

(B) mindestens ein Fluid, das mindestens eine die (Co)Polymerisation auslösende Verbindung enthält,

20 vor ihrem Eintritt in das Reaktionsgefäß in einem Mikromischer miteinander vermischt, dadurch gekennzeichnet, dass die Fluide (A) und (B) aus entgegengesetzter Richtung in ein integriertes System aus in einer Ebene nebeneinander liegenden, durch periodische Verformungen ihrer Wände in Längsrichtung ineinander greifenden Mikrokanälen für die Fluide (A) und (B) eindosiert werden, das sie räumlich getrennt voneinander in entgegengesetzter Richtung durchströmen und senkrecht zur Längsrichtung der Mikrokanäle verlassen, wodurch über den Austrittsstellen eine Strömung resultiert, die aus abwechselnd nebeneinander liegenden und ineinander greifenden Lamellen der Fluide (A) und (B) besteht und worin sich die Fluide (A) und (B) durch Diffusion miteinander vermischen.

25

30

35 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das integrierte System jeweils 5 bis 100 Mikrokanäle für die Fluide (A)

5 und (B) enthält, mit der Maßgabe, dass die Anzahl der Mikrokanäle
für die Fluide (A) = der Anzahl der Mikrokanäle für die Fluide (B).

10 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass
das integrierte System jeweils 10 bis 50 Mikrokanäle für die Fluide
(A) und (B) enthält.

15 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch
gekennzeichnet, dass die Mikrokanäle, in Längsrichtung gesehen,
ein schlitzförmiges Profil aus zwei Wänden und einem Boden
haben.

20 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die
Wände, in Längsrichtung gesehen, wellenförmig und/oder
zickzackförmig verformt sind.

25 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die
Wände wellenförmig verformt sind.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch
gekennzeichnet, dass die Mikrokanäle 750 µm bis 3 mm lang sind.

30 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch
gekennzeichnet, dass die Mikrokanäle 10 bis 100 µm breit sind.

35 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die
Mikrokanäle 20 bis 50 µm breit sind.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch
gekennzeichnet, dass das integrierte System aus Glas, Keramik
oder Metall besteht.

5

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall aus der Gruppe, bestehend aus Edelstahl, Nickel, Kupfer und Silber, ausgewählt wird.

10 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die (Co)Polymerisation kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt wird.

15 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die olefinisch ungesättigten Monomeren kationisch, anionisch oder radikalisch (co)polymerisiert werden.

20 14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die (Co)Polymerisation in Masse oder in Lösung durchgeführt wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eines der olefinisch ungesättigten Monomere ein (Meth)Acrylat ist.

25 16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die (Co)Polymerivate (Meth)Acrylat(co)polymerivate sind.

30 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die die (Co)Polymerisation auslösende Verbindung ein Initiator für die kationische Polymerisation, ein Initiator für die anionische Polymerisation, ein Initiator für die radikalische Polymerisation, ein Photoinitiator oder ein thermisch aktivierbares olefinisch ungesättigtes Monomer ist.

5 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgefäß ein Rührkessel, ein Autoklav, eine Rührkesselkaskade, ein Extruder, ein Rohrreaktor, ein Schlaufenreaktor oder ein Taylorreaktor ist.

10 19. Verwendung der gemäß einem der Ansprüche 1 bis 18 hergestellten (Co)Polymerisate als polymere Additive, Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen sowie zur Herstellung von Beschichtungsstoffen, Klebstoffen, Dichtungsmassen, Formteilen und Folien.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/11754

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01J19/00 C08F2/01

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B01J C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|--|-----------------------|
| X | <p>WO 00 68300 A (MERCK PATENT GMBH ;MUELLER- HANS DANIEL JAKOB (DE); KINKEL JOACHIM) 16 November 2000 (2000-11-16) abstract page 3, line 18 - line 26 page 6, line 23 -page 9, line 2 page 14, line 13 -page 16, line 14 page 17, line 23 - line 26 page 18, line 25 -page 19, line 6; figures; examples</p> <p style="text-align: center;">-/-</p> | 1-19 |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

26 February 2003

05/03/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patenttaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Nazario, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/11754

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|---|-----------------------|
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | DE 199 25 184 A (SCHERING AG) 30 November 2000 (2000-11-30) abstract column 1, line 3 - line 7 column 2, line 51 - line 55 column 4, line 15 -column 5, line 11 column 7, line 34 -column 8, line 64 figures --- | 1-19 |
| X | DE 198 16 886 A (AVENTIS RES & TECH GMBH & CO) 21 October 1999 (1999-10-21) abstract column 1, line 3 - line 10 column 2, line 44 - line 68 column 3, line 30 - line 35 column 4, line 35 - line 60 column 5, line 30 - line 53; figures --- | 1-19 |
| X | WO 97 17133 A (LINDER GERD ;MENZEL THOMAS (DE); BAYER AG (DE); BIER WILHELM (DE);) 15 May 1997 (1997-05-15) cited in the application abstract page 4, line 13 -page 5, line 4 page 7, line 12 - line 34 page 12, line 23 - line 25; figures --- | 1-18 |
| X | DE 198 50 243 A (BASF COATINGS AG) 11 May 2000 (2000-05-11) cited in the application abstract page 2, line 3 - line 6 page 2, line 27 -page 3, line 51 --- | 19 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 02/11754

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|---|------------------|--|--|
| WO 0068300 | A | 16-11-2000 | DE 19920794 A1 AU 4913500 A WO 0068300 A1 EP 1177243 A1 JP 2002544309 T US 6492471 B1 | 09-11-2000 21-11-2000 16-11-2000 06-02-2002 24-12-2002 10-12-2002 |
| DE 19925184 | A | 30-11-2000 | DE 19925184 A1 AU 5804300 A WO 0072955 A1 EP 1180062 A1 JP 2003500202 T | 30-11-2000 18-12-2000 07-12-2000 20-02-2002 07-01-2003 |
| DE 19816886 | A | 21-10-1999 | DE 19816886 A1 AU 3413599 A WO 9954362 A1 EP 1086143 A1 JP 2002512272 T | 21-10-1999 08-11-1999 28-10-1999 28-03-2001 23-04-2002 |
| WO 9717133 | A | 15-05-1997 | DE 19541265 A1 AT 182488 T CA 2236460 A1 DE 59602569 D1 WO 9717133 A1 EP 0861121 A1 ES 2135256 T3 GR 3031148 T3 JP 11514573 T US 6321998 B1 | 07-05-1997 15-08-1999 15-05-1997 02-09-1999 15-05-1997 02-09-1998 16-10-1999 31-12-1999 14-12-1999 27-11-2001 |
| DE 19850243 | A | 11-05-2000 | DE 19850243 A1 AU 1265800 A BR 9914896 A WO 0026312 A1 EP 1131384 A1 JP 2002528628 T | 11-05-2000 22-05-2000 17-07-2001 11-05-2000 12-09-2001 03-09-2002 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/11754

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B01J19/00 C08F2/01

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B01J C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | WO 00 68300 A (MERCK PATENT GMBH ; MUELLER HANS DANIEL JAKOB (DE); KINKEL JOACHIM) 16. November 2000 (2000-11-16) Zusammenfassung Seite 3, Zeile 18 - Zeile 26 Seite 6, Zeile 23 - Seite 9, Zeile 2 Seite 14, Zeile 13 - Seite 16, Zeile 14 Seite 17, Zeile 23 - Zeile 26 Seite 18, Zeile 25 - Seite 19, Zeile 6; Abbildungen; Beispiele ----- -/- | 1-19 |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
 A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

| | |
|--|--|
| Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche | Absendeadatum des Internationalen Recherchenberichts |
| 26. Februar 2003 | 05/03/2003 |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016 | Bevollmächtigter Bediensteter Nazario, L |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/11754

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | DE 199 25 184 A (SCHERING AG) 30. November 2000 (2000-11-30) Zusammenfassung Spalte 1, Zeile 3 - Zeile 7 Spalte 2, Zeile 51 - Zeile 55 Spalte 4, Zeile 15 - Spalte 5, Zeile 11 Spalte 7, Zeile 34 - Spalte 8, Zeile 64 Abbildungen — | 1-19 |
| X | DE 198 16 886 A (AVENTIS RES & TECH GMBH & CO) 21. Oktober 1999 (1999-10-21) Zusammenfassung Spalte 1, Zeile 3 - Zeile 10 Spalte 2, Zeile 44 - Zeile 68 Spalte 3, Zeile 30 - Zeile 35 Spalte 4, Zeile 35 - Zeile 60 Spalte 5, Zeile 30 - Zeile 53; Abbildungen — | 1-19 |
| X | WO 97 17133 A (LINDER GERD ;MENZEL THOMAS (DE); BAYER AG (DE); BIER WILHELM (DE);) 15. Mai 1997 (1997-05-15) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Seite 4, Zeile 13 -Seite 5, Zeile 4 Seite 7, Zeile 12 - Zeile 34 Seite 12, Zeile 23 - Zeile 25; Abbildungen — | 1-18 |
| X | DE 198 50 243 A (BASF COATINGS AG) 11. Mai 2000 (2000-05-11) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Seite 2, Zeile 3 - Zeile 6 Seite 2, Zeile 27 -Seite 3, Zeile 51 — | 19 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen
PCT/EP 02/11754

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|---|---|----------------------------|----|--------------------------------|--|----------------------------|
| WO 0068300 | A | 16-11-2000 | DE | 19920794 A1 | | 09-11-2000 |
| | | | AU | 4913500 A | | 21-11-2000 |
| | | | WO | 0068300 A1 | | 16-11-2000 |
| | | | EP | 1177243 A1 | | 06-02-2002 |
| | | | JP | 2002544309 T | | 24-12-2002 |
| | | | US | 6492471 B1 | | 10-12-2002 |
| DE 19925184 | A | 30-11-2000 | DE | 19925184 A1 | | 30-11-2000 |
| | | | AU | 5804300 A | | 18-12-2000 |
| | | | WO | 0072955 A1 | | 07-12-2000 |
| | | | EP | 1180062 A1 | | 20-02-2002 |
| | | | JP | 2003500202 T | | 07-01-2003 |
| DE 19816886 | A | 21-10-1999 | DE | 19816886 A1 | | 21-10-1999 |
| | | | AU | 3413599 A | | 08-11-1999 |
| | | | WO | 9954362 A1 | | 28-10-1999 |
| | | | EP | 1086143 A1 | | 28-03-2001 |
| | | | JP | 2002512272 T | | 23-04-2002 |
| WO 9717133 | A | 15-05-1997 | DE | 19541265 A1 | | 07-05-1997 |
| | | | AT | 182488 T | | 15-08-1999 |
| | | | CA | 2236460 A1 | | 15-05-1997 |
| | | | DE | 59602569 D1 | | 02-09-1999 |
| | | | WO | 9717133 A1 | | 15-05-1997 |
| | | | EP | 0861121 A1 | | 02-09-1998 |
| | | | ES | 2135256 T3 | | 16-10-1999 |
| | | | GR | 3031148 T3 | | 31-12-1999 |
| | | | JP | 11514573 T | | 14-12-1999 |
| | | | US | 6321998 B1 | | 27-11-2001 |
| DE 19850243 | A | 11-05-2000 | DE | 19850243 A1 | | 11-05-2000 |
| | | | AU | 1265800 A | | 22-05-2000 |
| | | | BR | 9914896 A | | 17-07-2001 |
| | | | WO | 0026312 A1 | | 11-05-2000 |
| | | | EP | 1131384 A1 | | 12-09-2001 |
| | | | JP | 2002528628 T | | 03-09-2002 |